



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.07.1998 Patentblatt 1998/27

(51) Int. Cl.⁶: **C01B 13/20**, C01B 31/18,
B01J 19/24, B01J 19/26,
B01J 12/02

(21) Anmeldenummer: 97120682.6

(22) Anmeldetag: 26.11.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Mangold, Helmut, Dr.
63517 Rodenbach (DE)
• Golchert, Rainer
64283 Darmstadt (DE)
• Katusic, Stipan
65779 Kelkheim (DE)
• Janzon, Karlheinz, Dr.
63571 Gelnhausen-Hailer (DE)

(30) Priorität: 05.12.1996 DE 19650500

(71) Anmelder:
Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

(54) **Dotierte, aus Pyrogen hergestellte Oxide**

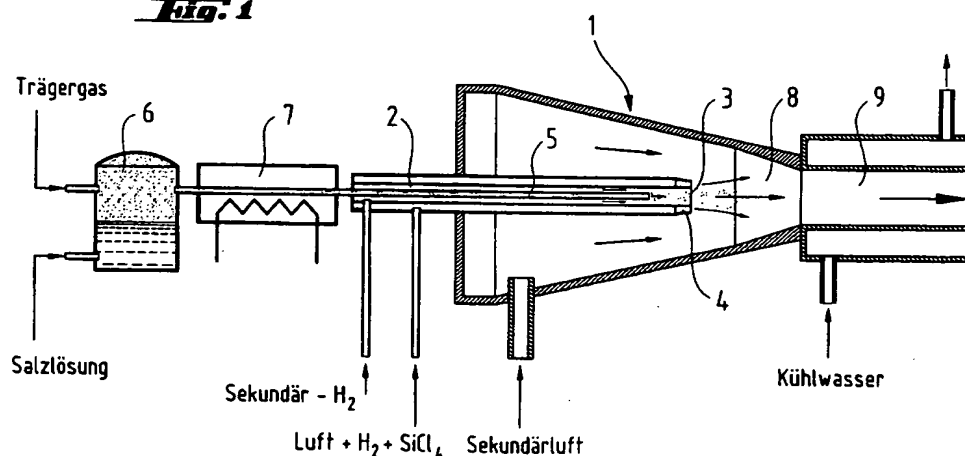
(57) Dotierte, pyrogen hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden, welche mit einer oder mehreren Dotierungskomponenten in einer Menge von 0.00001 bis 20 Gew.-% dotiert sind. Die Dotierungskomponente kann ein Metall oder/und Metalloid oder ein Oxid und /oder ein Salz eines Metalls oder/und Metalloids sein. Die BET-Oberfläche des dotierten Oxids kann zwischen 5 und 600 m²/g liegen.

Metallen und/oder Metalloiden werden hergestellt, indem man bei der Flammenhydrolyse von verdampfba-
ren Verbindungen von Metallen und/oder Metalloiden
dem Gasgemisch eine Aerosol, welches eine wäßrige
Lösung eines Metalls und/oder Metalloides enthält,
zusetzt.

Die dotierten pyrogen hergestellten Oxide können
zum Beispiel als Füllstoff eingesetzt werden.

Die dotierten pyrogen hergestellten Oxide von

Fig. 1



Beschreibung

Die Erfindung betrifft dotierte, pyrogen hergestellte Oxide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Es ist bekannt, pyrogen hergestellte Oxide mit Metallsalzen oder Metalloxiden zu belegen, indem man die pyrogen hergestellten Oxide mit wäßrigen Lösungen von Metallsalzen vermischt und anschließend trocknet und/oder kalzinert.

Derartig hergestellte Produkte haben den Nachteil, daß a) die Dotierungssubstanz nicht homogen im ganzen Primärpartikel verteilt ist oder, daß b) - je nach Art der Dotierung - Inhomogenitäten in der Mischung auftreten. So können nach der Dotierung und Kalzinierung die Primärpartikel der Dotierungssubstanz separiert und in viel größerem Durchmesser als die Primärpartikel der pyrogenen Oxide vorliegen.

Es bestand somit die Aufgabe pyrogen hergestellte Oxide mit einer weiteren Substanz homogen zu dotieren, und gleichzeitig zu vermeiden, daß neben den Primärpartikeln des pyrogenen hergestellten Oxids separat Primärpartikel der Dotierungssubstanz bzw. Oxide der Dotierungssubstanz vorliegen.

Gegenstand der Erfindung sind dotierte, pyrogen hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Basiskomponente pyrogen, mittels Flammenhydrolyse hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden sind, die mit mindestens einer Dotierungskomponente von 0,00001 bis 20 Gew.-% dotiert sind, wobei die Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10.000 ppm liegen kann, und die Dotierungskomponente ein Metalloid und/oder Metall oder ein Metalloidsalz und/oder Metallsalz oder ein Oxid eines Metalls und/oder Metalloids ist, und die BET-Oberfläche der dotierten Oxide zwischen 5 und 600 m²/g liegt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der dotierten, pyrogen hergestellten Oxide von Metallen und/oder Metalloiden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in eine Flamme, wie sie zur Herstellung von pyrogenen Oxiden mittels Flammenhydrolyse in bekannter Weise benutzt wird, ein Aerosol einspeist, dieses Aerosol vor der Reaktion mit dem Gasgemisch der Flammenoxidation bzw. Flammenhydrolyse homogen mischt, das Aerosol-Gasgemisch in einer Flamme abreagieren läßt und die entstandenen dotierten pyrogen hergestellten Oxide in bekannter Weise vom Gasstrom abtrennt, wobei als Ausgangsprodukt des Aerosols eine Salzlösung oder Suspension, die die Komponente der zu dotierenden Substanz, die ein Metallsalz- oder Metalloidsalz oder Mischungen von beiden oder eine Suspension einer unlöslichen Metall- oder Metalloidverbindung oder einer Mischung aus beiden sein kann, enthält, dient, wobei das Aerosol durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch einen Aerosolgenerator vorzugsweise nach der Ultraschallmethode hergestellt wird.

Das Aerosol kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mittels einer Vorrichtung, wie sie in der Figur 1 dargestellt ist, zugeführt werden. Dabei können für die Gas- und Aerosol-Zufuhr auch die Leitungen vertauscht sein.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man das Aerosol mittels einer Ringdüse, die in einem beliebigen Winkel, vorzugsweise senkrecht, zum Hauptgasstrom angeordnet ist, zugeführt werden.

Als Basiskomponente können die Metalloide/Metalle Aluminium, Niob, Titan, Wolfram, Zirkon, Germanium, Bor und/oder Silicium eingesetzt werden.

Als Dotierkomponente können Metalle und/oder Metalloide und deren Verbindungen, soweit sie in einer flüssigen Lösung löslich oder suspendierbar sind, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform können Verbindungen von Übergangsmetallen und/oder Edelmetallen eingesetzt werden.

Beispielsweise können Cer- und Kaliumsalze als Dotierungskomponenten eingesetzt werden.

Das Verfahren der Flammenhydrolyse zur Herstellung von pyrogenen Oxiden ist aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 bekannt.

Durch die feine Verteilung der Dotierungskomponente im Aerosol, sowie die hohen Temperaturen (1.000 bis 2.400 °C) bei der anschließenden Flammenhydrolyse, bei der die Dotierungskomponenten unter Umständen weiter zerkleinert und/oder aufgeschmolzen werden, liegt das Dotierungsmedium während der Genese des pyrogenen Oxids feinverteilt in der Gasphase vor, so daß ein homogener Einbau der Dotierungskomponente in das pyrogene hergestellte Oxid möglich ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, alle bekannten pyrogen hergestellten Oxide (z.B. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, ZrO₂, GeO₂, WO₃, Nb₂O₅) mit anderen Oxiden von Metallen oder Metalloiden oder deren Mischungen zu dotieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat mehrere Vorteile: Durch die Wahl geeigneter Dotierungskomponenten kann man die Aggregat- bzw. Agglomeratstruktur des pyrogenen Oxids beeinflussen.

Weiterhin kann man den pH-Wert des pyrogenen Oxids beeinflussen.

Katalytisch aktive Substanzen (z.B. Cer oder Edelmetalle), die als Dotierungskomponente eingesetzt werden, können nahezu homogen in dem pyrogenen hergestellten Oxid verteilt werden.

Auch die Phasenumwandlung bei pyrogen hergestellten Oxiden, beispielsweise von Rutil zu Anatas im pyrogen hergestellten Titanoxid, kann durch Dotierung beeinflußt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Eigenschaftskombinationen von pyrogen hergestellten Oxiden, die bisher nicht oder nur schwierig d.h. beispielsweise in Verfahren, die mehrere Stufen erfordern, zugänglich waren,

erreicht werden.

Die erfindungsgemäß dotierten, pyrogen hergestellten Oxide von Metallen und/oder Metalloiden können als Füllstoff, als Trägermaterial, als katalytisch aktive Substanz, als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Dispersionen, als Poliermaterial zum Polieren von Metall- bzw. Siliciumscheiben in der Elektroindustrie, als keramischer Grundstoff, in der Elektronikindustrie (CMP-Anwendungen), in der Kosmetikindustrie, als Additiv in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, zur Hitzeschutzstabilisierung, in der Lackindustrie, als Wärmedämmmaterial etc. verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem Brenner von für die Herstellung von pyrogenen Oxiden bekannter Bauart für die Zufuhr des Aerosols zusätzlich ein Rohr, vorzugsweise axial, angeordnet ist, wobei das Rohr vor der Düse des Brenners endet.

Beispiele

Die Brenneranordnung, die in den Beispielen 1 bis 4 verwendet wird, ist in Figur 1 schematisch dargestellt.

Gemäß Figur 1 ist das Kernstück der Apparatur der Brenner 1 bekannter Bauart wie er zur Herstellung von pyrogenen Oxiden üblicherweise verwendet wird.

Der Brenner 1 besteht aus dem Zentralrohr 2, das in die Düse 3, aus welcher der Hauptgasstrom in den Brennerraum 8 strömt und dort abbrennt, mündet. Die innere Düse ist von der weiteren Ringdüse 4 (Manteldüse), aus der zur Vermeidung von Anbackungen Mantel- oder Sekundär-Wasserstoff ausströmt, umgeben.

Erfindungsgemäß befindet sich in dem Zentralrohr 2 das Axialrohr 5, das einige Zentimeter vor der Düse 3 des Zentralrohrs 2 endet. In das Axialrohr 5 wird das Aerosol eingespeist, wobei auf der letzten Strecke des Zentralrohres 2 der Aerosol-Gasstrom des Axialrohres 5 mit dem Gasstrom des Zentralrohres 2 homogen gemischt wird.

Das Aerosol wird in dem Aerosol-Generator 6 (Ultraschallvernebler) erzeugt. Als Aerosoledukt wird eine wäßrige Salzlösung, die das zu dotierende Metall oder Metalloid als Salz in gelöster oder dispergierter/suspendierter Form enthält, verwendet.

Das von dem Aerosol-Generator 6 erzeugte Aerosol wird mittels eines Traggasstromes durch die Heizzone 7, wo das Wasser verdampft und in der Gasphase kleine Salzkristalle in feinverteilter Form zurückbleiben, geleitet.

Beispiel 1 (ohne Dotierung)

4,44 kg/h SiCl_4 werden bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3 Nm^3/h Primär-Wasserstoff und 8,0 Nm^3/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr. In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5 Nm^3/h Mantel- oder Sekundär-Wasserstoff eingespeist. In den Brennerraum werden zusätzlich 12 Nm^3/h Sekundär-Luft eingespeist.

Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol besteht aus Wasserdampf, der durch Ultraschallvernebelung von reinem destilliertem Wasser in dem Aerosolgenerator in einer Menge von 195 g/h erzeugt wird.

Der vernebelte Wasserdampf wird mit Hilfe des Traggases von ca. 0,5 Nm^3/h Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das Aerosol bei einer Temperatur um 180 °C in Gas übergeht.

Am Brennermund (Düse 3) beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl_4 -Luft-Wasserstoff, Wasserdampf bzw. Wasser-Aerosol) 150 °C.

Die Reaktionsgase und die entstandene pyrogene Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdrucks am Flammrohr 9 durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt. Die Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftenden Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt 150 m^2/g .

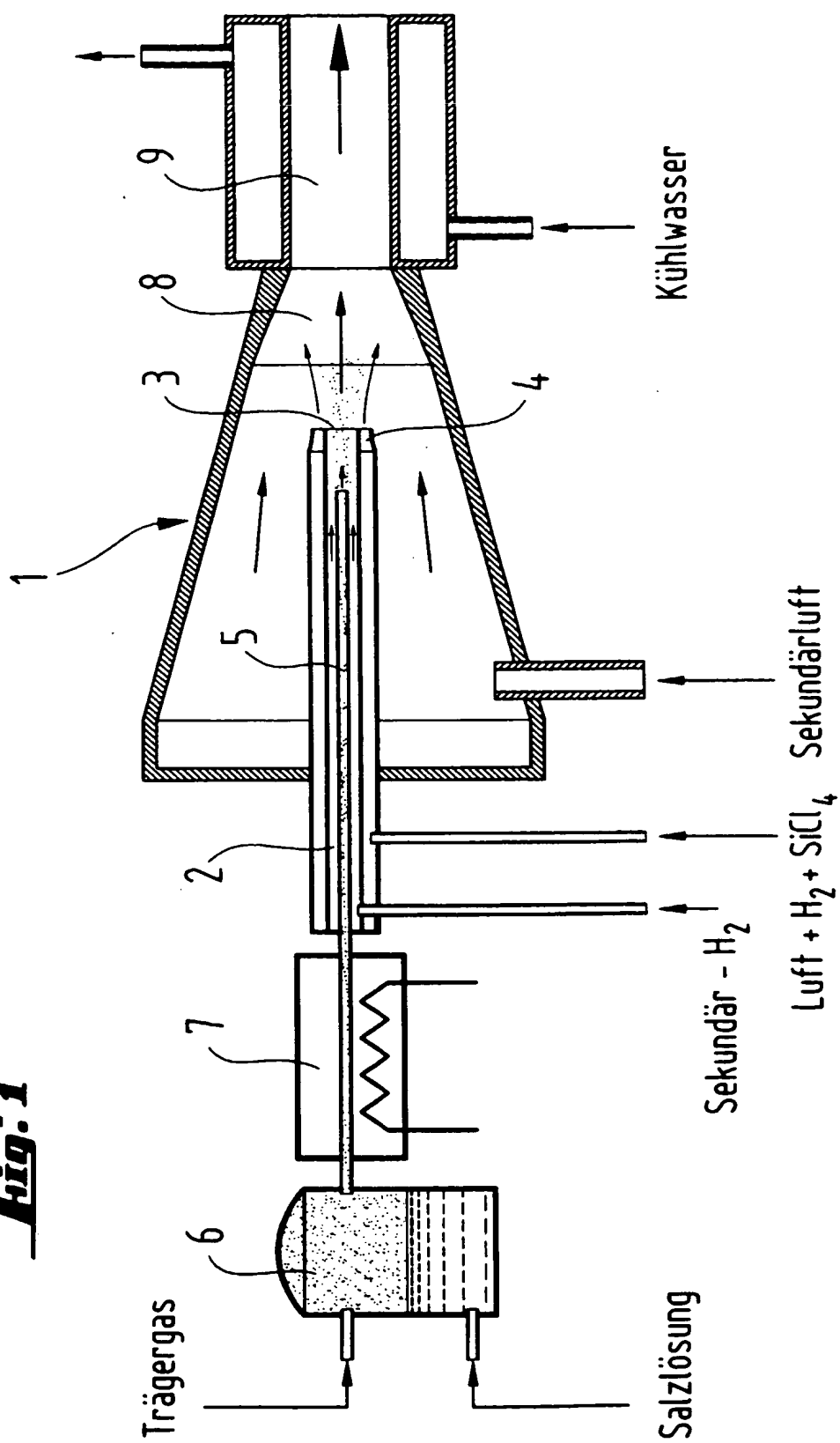
Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 2: (Dotierung mit Cer)

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben:

Es werden 4,44 kg/h SiCl_4 bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3 Nm^3/h Primär-Wasserstoff und 8,0 Nm^3/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

Fig. 1



BEST AVAILABLE COPY

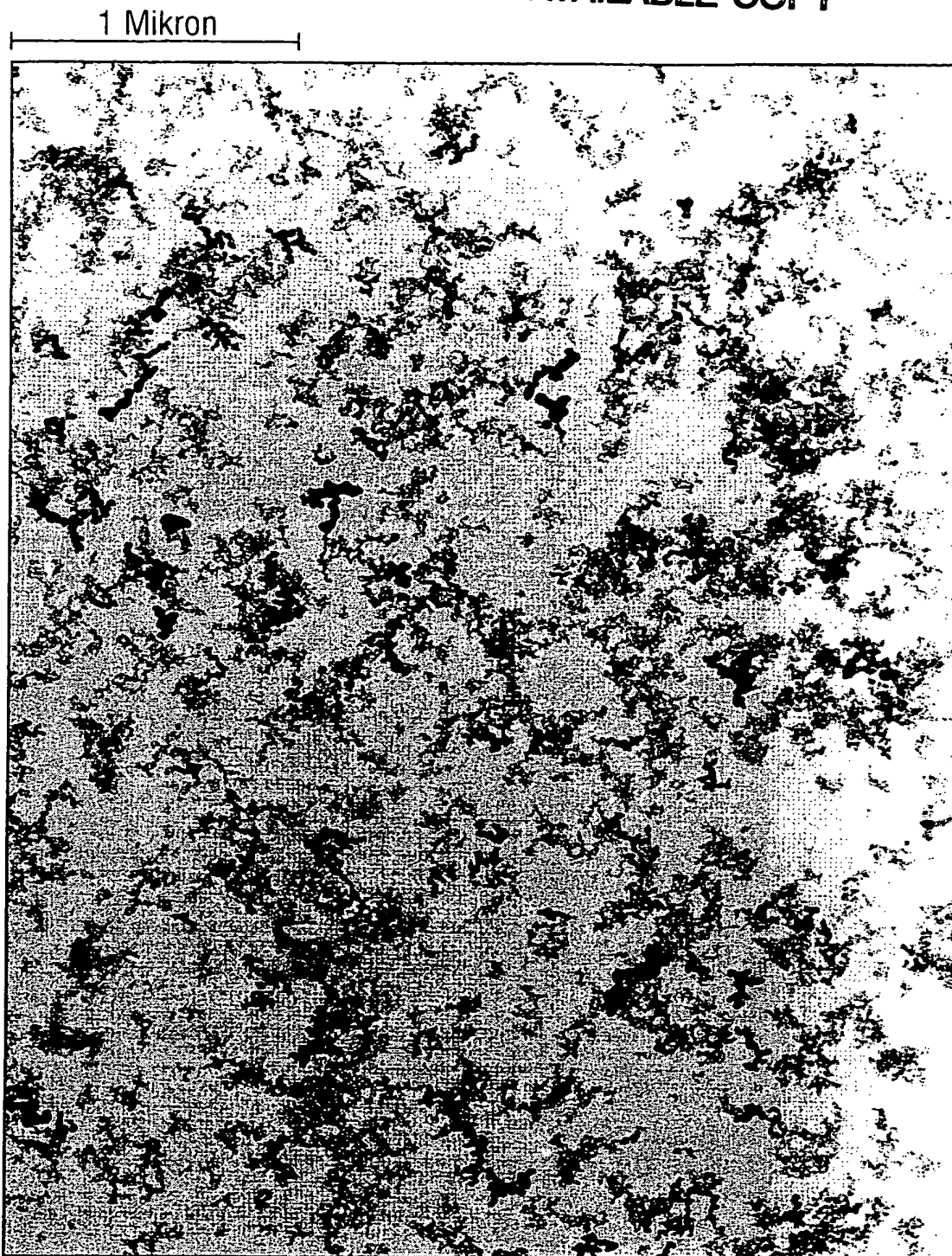


Fig. 2

BEST AVAILABLE COPY

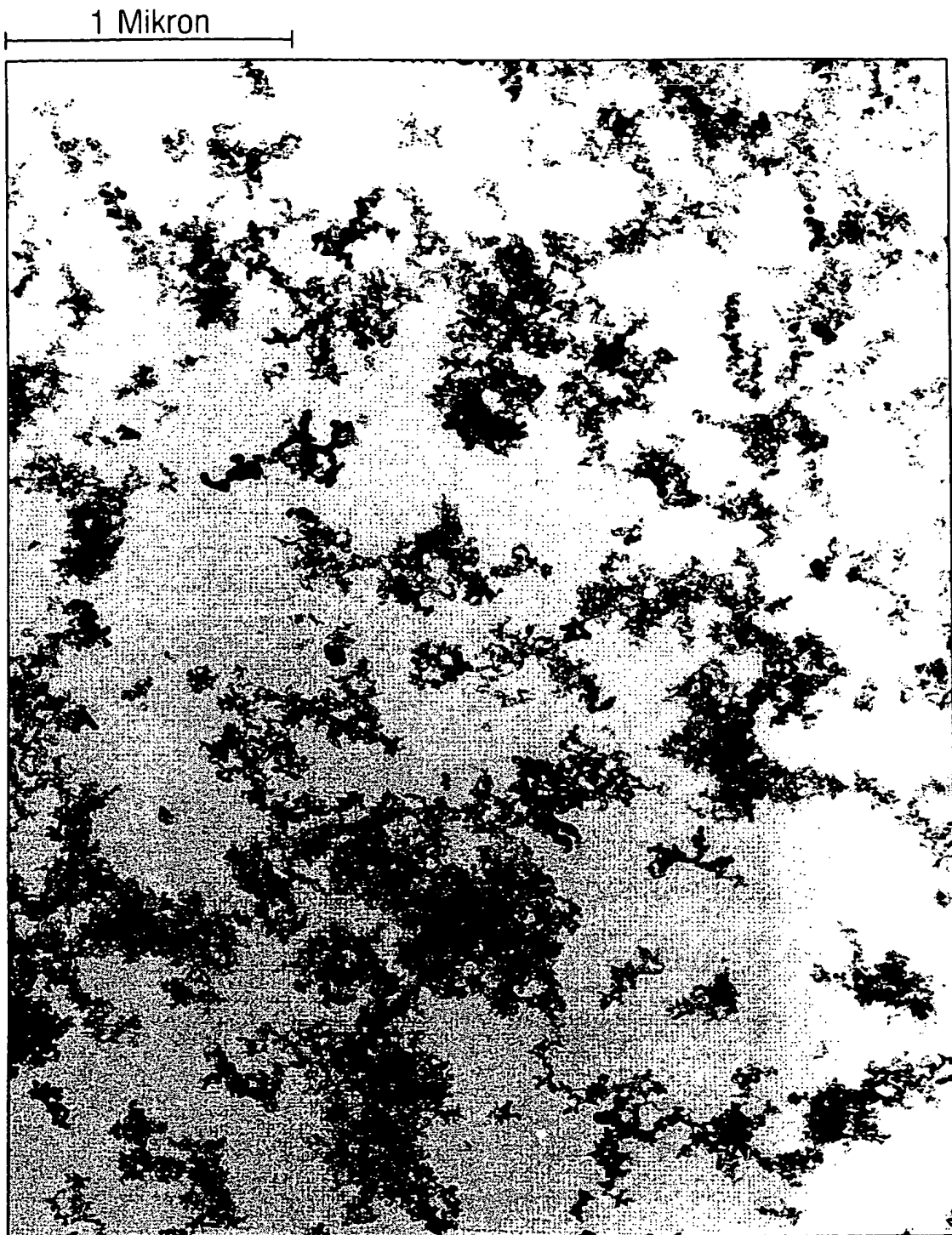


Fig. 3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 12 0682

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 023 587 A (DEGUSSA AG.) * Beispiel 2 *	1,3	C01B13/20 C01B31/18
A	---	2	B01J19/24 B01J19/26 B01J12/02
A	EP 0 241 647 A (DEGUSSA) * Ansprüche 1,5,6 * * Beispiele 1,2 *	1-3	
A	US 4 292 290 A (TUNISON III DONALD E) * Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 62 *	1-3	
A	CH 381 205 A (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER) * das ganze Dokument *	1-3	
A	NL 95 381 C (DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER) * das ganze Dokument *	1-3	
A	US 4 259 310 A (CLAPPER) * Abbildungen 1,5 * * Spalte 9, Zeile 53 - Zeile 62 *	2,4	
A	FORMENTI M. ET AL.: "Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles" JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, Bd. 39, Nr. 1, April 1972, Seiten 79-89, XP002053084		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C01B B01J
A	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E37, AN 73-49486U XP002053085 & JP 48 008 688 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD) * Zusammenfassung *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28. Januar 1998	Prüfer Rigondaud, B
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 92 (P4/C03)